

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 4/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/33800 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. December 1995 (14.12.95) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02047 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1995 (30.05.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 20 151.6 9. Juni 1994 (09.06.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUVER, Thomas [DE/DE]; Paul-Pieper-Strasse 10, D-40625 Düsseldorf (DE). FIS- CHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: SINGLE-COMPONENT REACTION ADHESIVE (54) Bezeichnung: EINKOMPONENTIGER REAKTIONSKLEBSTOFF (57) Abstract <p>Described is a single-component adhesive made from a radical-polymerized olefinically unsaturated monomer (component B) and an air-activated initiator system (component A) and characterized in that the adhesive also contains isocyanate and/or silane groups. This makes a dual curing mechanism possible. The more rapid of the two curing reactions gives specific characteristics in the initial stage, e.g. high initial strength, high adhesive strength or high contact strength. The slower of the two reactions produces the definitive characteristics, e.g. final strength or resistance to heat.</p> (57) Zusammenfassung <p>Der einkomponentige Reaktionsklebstoff basiert auf einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) und einem luftaktivierbaren Initiatorsystem (Komponente A) und ist dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zusätzlich Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält. Damit wird ein dualer Aushärtungsmechanismus ermöglicht. Durch die schnellere Reaktion wird ein bestimmtes Eigenschaftsprofil im Anfangsstadium erzielt, z.B. hohe Anfangsfestigkeit, Haftklebrigkeit oder Kontaktklebrigkeit. Durch die langsamere Reaktion wird dann das endgültige Eigenschaftsprofil erzeugt, z.B. Endfestigkeit, Wärmestandfestigkeit usw.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LJ | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

"Einkomponentiger Reaktionsklebstoff"

Die Erfindung betrifft einen einkomponentigen Reaktionsklebstoff auf der Basis eines aeroben Klebstoffes.

Aerobe Klebstoffe sind bekannt. So werden z.B. in den DE 38 29 438 und DE 38 29 461 ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen beschrieben, die aufgrund der Gegenwart eines bestimmten Aktivatorsystems bei Zutritt von Sauerstoff polymerisieren. Das Aktivatorsystem besteht aus N-Alkyl-substituierten tertiären Arylaminen mit wenigstens einer α -ständigen aliphatischen CH-Bindung, z.B. Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin, einer im System löslichen Metallverbindung für die Trockenbeschleunigung ungesättigter Öle sowie einer Carbonsäure mit einem pKs-Wert von 0,9 bis 7. Bevorzugte Trockenstoffe sind Metallverbindungen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, insbesondere Metallverbindungen des Kobalts, Mangans oder Eisens. Bei den Carbonsäuren handelt es sich um monomere oder polymere Carbonsäuren, vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Anstelle der freien Carbonsäure kann auch ein hydrolysierbares Derivat eingesetzt werden, z.B. deren Anhydride.

In den deutschen Offenlegungsschriften DE 40 00 776 und DE 41 23 194 werden unter Luftabschluß lagerstabile radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische aus olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben, die Hydrazone als Starter enthalten. Die Hauptkomponente des Starters sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-

Hydrazone aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Aldehyde oder Ketone, die zur Ausbildung von Hydroperoxiden befähigt sind. Vorzugsweise enthält das Startersystem auch noch lösliche Metallverbindungen, wie sie zur Trocknung von ungesättigten Ölen verwendet werden, z.B. Verbindungen des Kupfers oder Mangans, insbesondere des 2- oder 3-wertigen Eisens. Ferner können noch Reduktionsmittel mit Beschleunigerwirkung für die radikalische Polymerisation vorliegen, z.B. Hydroxyketone.

In der DE 43 30 354 werden radikalisch polymerisierbare Zusammensetzungen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben, die bei Luftzutritt aufgrund der Gegenwart von bestimmten Furanonen polymerisieren. Auch hier wirken lösliche Metallverbindungen als Aktivator, insbesondere Eisen, Kobalt und Mangan.

Weitere aerobe Klebstoffe mit Dihydropyridinen im Startersystem sind in den Anmeldungen IE 91/741 und IE 91/742 der Firma Loctite beschrieben.

Diese bekannten aeroben Klebstoffe ergeben in kurzer Zeit brauchbare Verklebungen. Es gibt jedoch auch Anwendungen, bei denen höhere Festigkeiten sowohl am Anfang der Verklebung als auch nach der Aushärtung gefordert werden.

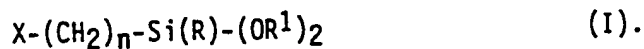
Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht demnach darin, das Eigenschaftsniveau der aeroben Klebstoffe anzuheben, insbesondere bezüglich der Endfestigkeit, aber auch bezüglich der Frühfestigkeit.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß der Klebstoff als weitere aktive Gruppen Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält. Diese zusätzlichen funktionellen Gruppen können entweder direkt chemisch

mit den radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren verbunden sein oder sie können davon unabhängige Verbindungen bilden. Im letzten Fall handelt es sich um Verbindungen, die von den Einkomponenten-Polyurethan-Klebstoffen bekannt sind. Hierbei handelt es sich um feuchtigkeitshärtende Systeme aus Polyisocyanaten. Sie werden üblicherweise aus höhermolekularen Polyolen mit einem stöchiometrischen Überschuß an Isocyanat hergestellt (sogenannte Isocyanato-Polyurethane). Ebenfalls bekannt ist es, derartige Polyisocyanat-Verbindungen mit Alkoxysilan-Verbindungen zu den Alkoxysilan-terminierten Polyurethanen umzusetzen. Dabei können die NCO-Gruppen mehr oder weniger vollständig gegen Silangruppen ausgetauscht werden. Derartige Monomere sowie ihre Verwendung in reaktiven Klebstoffen ist bekannt.

Alkoxysilan-terminierte feuchtigkeitshärtende Polyurethane sind z.B. in der DE 36 29 237 beschrieben. Zu ihrer Herstellung werden zunächst OH-terminierte Di- und/oder Triole mit Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethanen mit einer NCO-Funktionalität von mindestens 2 umgesetzt. Danach wird ein Teil der NCO-Gruppen in aliphatischen Alkoholen zu einem Polyurethan mit einer NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 umgesetzt. Schließlich werden die noch verbliebenen NCO-Gruppen mit Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Epoxyalkyl-Alkoxysilanen umgesetzt.

Entsprechende feuchtigkeitshärtende Alkoxysilan-terminierte Polyurethane sind auch Gegenstand der DE 40 21 505. Die Silan-Verbindungen haben die allgemeine Formel



X ist dabei eine sekundäre Aminogruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen. Bevorzugte Verbindungen sind: (ß-Aminoethyl)trimethoxysilan, (γ-Aminopropyl)trimethoxysilan,

(β -Aminoethyl)methyldimethoxysilan, (γ -Aminopropyl)methyldimethoxysilan, (β -Aminopropyl)triethoxysilan, (γ -Aminopropyl)triethoxysilan, (β -Aminoethyl)methyldiethoxysilan und (γ -Aminopropyl)methyldiethoxysilan.

Weitere Einzelheiten zu den Polyolen, Polyisocyanaten und deren Umsetzung zu den Alkoxysilan-terminierten Polyurethanen sind den zitierten Offenlegungsschriften DE 40 29 505 und 40 29 504 zu entnehmen. Ihr diesbezüglicher Inhalt wird ausdrücklich auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht.

Auch die radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren sind bekannt (siehe z.B. die im Stand der Technik zitierten Dokumente sowie DE 43 40 239 und DE 43 40 095). Es handelt sich dabei im wesentlichen um Acrylat- oder Methacrylat-Verbindungen, Acrylnitril und Styrol sowie seine Derivate. Neben den niedermolekularen Monomeren kommen höhermolekulare in Frage, die ihrerseits durch eine Polyreaktion entstanden sind, z.B. acrylterminierte Polyester. Bevorzugt sind Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und deren Derivate wie Ester und Amide.

Zur Erzielung haftklebriger Eigenschaften werden Acrylsäureester besonders bevorzugt. Bei Einsatz geeigneter Monomeren erhält man eine Schicht mit kontaktklebrigen Eigenschaften.

Bei der Auswahl der konkreten Komponenten aus der Gruppe der radikalisch polymerisierbaren Monomeren, der luftaktivierbaren Initiatorsysteme, der Isocyanat- und der Silan-Verbindungen ist natürlich die Lagerstabilität zu beachten. So sind bei der Kombination von Hydrazon-Startern und Isocyanat-Nachhärtung lediglich tertiäre aliphatische Isocyanate zu verwenden, z.B. Umsetzungspro-

dukte von TMXDI. Bei den anderen Initiatorsystemen ohne aktiven Wasserstoff ist keine derartige Beschränkung vorhanden.

Ähnlich sorgfältig müssen die Additive ausgesucht werden, also z.B. Stabilisatoren, Hilfsmittel und Füllstoffe. Die Auswahlregeln sind dem Klebstoffchemiker bekannt. Das gilt insbesondere für Katalysatoren für die NCO- oder Silan-Nachhärtung, z.B. Sn-Verbindungen.

Auf diese Weise gelingt es, lagerstabile einkomponentige Reaktionsklebstoffe herzustellen, die durch 2 verschiedene zeitlich versetzt ablaufende chemische Reaktionen aushärten. Durch die schnellere Reaktion wird ein bestimmtes gewünschtes vorläufiges Eigenschaftsprofil erzielt. Durch die langsamere zweite Reaktion (Nachhärtung) wird das Eigenschaftsniveau deutlich erhöht. Das gilt insbesondere für die Endfestigkeit, die Wärmestandfestigkeit, die Lösungsmittelbeständigkeit und die Wasserbeständigkeit. Die Lagerstabilität beträgt > 2 Monate. Sie wurde bestimmt, indem die Viskosität der Formulierungen überprüft wird.

Überraschenderweise wird bei Kombination der beiden Härtungsmechanismen ein schnellerer Festigkeitsaufbau beobachtet als bei Einsatz der zur Nachhärtung verwendeten Komponente alleine.

Folgende Beispiele sollen zur Verdeutlichung der Erfindung dienen:

I. Herstellung der Prepolymere:

- 1.) In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 220 g (0,4 mol) CAPA 305 (Polycaprolactontriol der Fa. Solvay) und 293 g (1,2 mol) 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI, aliph. Diisocyanat der Fa. American Cyanamide) gemischt und für 2 h auf 110 °C erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 9,83 % erreicht ist.
- 2.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 616 g (0,15 mol) PPU 2404 (Makrotriol auf Basis Propylenoxid der Fa. DOW) und 110 g (0,45 mol) TMXDI gemischt und auf 110 °C erhitzt. Nach 1 h werden 0,05 % Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 2 h erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,6 % erreicht ist.
- 3.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 275 g (0,8 mol) Dianol 320 (propoxyliertes Bisphenol A der Fa. Akzo) und 293 g (1,2 mol) TMXDI gemischt und auf 100 °C erwärmt. Nach 1 h werden 0,05 % DBTL zugegeben und solange erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 5,9 % erreicht ist.
- 4.) In einer Apparatur wie unter 1) beschrieben, werden 200 g (=,1 mol) PTHF 2000 (Polytetrahydrofurfuryldiol der Fa. BASF) vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Dazu werden 35 g (0,2 mol) 2,4-Toluendiisocyanat (Desmodur & 100 der Fa. Bayer) und 0,01 % DBTL zugegeben und solange erhitzt, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 % erreicht ist. Dann werden 35,4 (0,198 mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan zugegeben und solange erhitzt, bis der NCO-Gehalt < 0,1 % ist.

- 7 -

- 5.) In einer Apparatur wie Beispiel 1.) beschrieben, werden 390 g (1,6 mol) TMXDI und 186 g (1,6 mol) 2-Hydroxyethylacrylat gemischt und solange auf 85 °C erhitzt, bis der NCO-Gehalt den theoretischen Wert von 11,7 % erreicht hat.

II. Klebstoffformulierungen

(T = Gewichtsteile)

Klebstoffformulierung A

50 T silanterminiertes Prepolymer nach Beispiel 4
40 T Methylmethacrylat
10 T Methacrylsäure
5 T DHP (= Dihydropyridin)
350 ppm Fe(acac)₃ (= Acetylacetonat)

Klebstoffformulierung B

50 T silanterminiertes Prepolymer nach Beispiel 4
50 T Hydroxypropylmethacrylat
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm I₂

Klebstoffformulierung C

50 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 1
50 T Benzylmethacrylat
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm I₂

Klebstoffformulierung D

38,5 T Dynacoll A 3151 (acrylterminierter Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 1

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

Klebstoffformulierung E

38,5 T Dynacoll A 3151 (acrylterminierter Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 2

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

Klebstoffformulierung F

38,5 T Dynacoll A 3151 (acrylterminierter Polyester der Fa.
Hüls)

38,5 T n-Butylacrylat

23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 3

4 T Acetophenon-t-butylhydrazon

1,2 T Fe(acac)₃

750 ppm I₂

Klebstoffformulierung G

38,5 T Dynacoll A 3151
38,5 T Phenoxyethylacrylat
23 T NCO-haltiges Prepolymer nach Beispiel 2
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Klebstoffformulierung H

20 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
30 T silanhaltiges Prepolymer nach Beispiel 4
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Klebstoffformulierung I

30 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
20 T silanhaltiges Prepolymer nach Beispiel 4
5 T 1-Phenyl-2-propyl-3,5-diethyl-1,2-dihydropyridin
5 T Methacrylsäure
50 ppm Fe(acac)₃

Beispiel J

26 T Dynacoll A 3151
26 T Prepolymer nach Beispiel 1
30 T n-Butylacrylat
17,5 T NCO-funktionelles Monomer nach Beispiel 5
4 T Acetophenon-t-butylhydrazon
1,2 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Vergleichsbeispiele:Beispiel K (nur aerobe Komponente)

50 T Dynacoll A 3151
50 T n-Butylacrylat
4 T Fe(acac)₃
750 ppm J₂

Beispiel L (nur Prepolymer mit NCO-Gruppen)

Verklebungen werden mit Prepolymer nach Beispiel 1 als feuchtigkeitshärtendem 1 K-Polyurethan-Klebstoff durchgeführt.

III. Allgemeine Herstellvorschriften für Klebstoffformulierungen:

In einem mit N₂ gefüllten Mehrhalskolben wird das Monomere vorgelegt und darin der inhibierende Stabilisator, die Metallverbindung und ggf. notwendige Additive gelöst, wobei auf Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet wird. Dann wird das NCO- oder silanfunktionelle Prepolymer zugemischt und die Lösung homogenisiert. Die homogene Mischung wird auf -196 °C abgekühlt, der Kolben auf 0,5 Torr evakuiert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Gefrier/Tau-Zyklus wird restlicher Sauerstoff aus dem System entfernt. Nun wird die sauerstoffempfindliche Initiator-

Komponente zugegeben und wiederum wie oben entgast. Das Gemisch wird unter Inertgas aufbewahrt.

IV. Untersuchungen

Die Proben wurden hergestellt, indem der Klebstoff in einer Dicke von 100 μm auf den Prüfkörper aufgerakelt wurde. Nach einer Luftkontaktzeit von 20 Minuten wurden die zu verklebenden Teile gefügt und für 30 Sekunden mit einem Druck von 70 N/mm^2 zusammengepreßt. Nach der angegebenen Härtung wurde entweder die Zugscherfestigkeit oder die Oberflächenklebrigkeit untersucht. Dazu wurde der Klebstoff in einer Dicke von 100 μm auf einer PVC-Platte aufgerakelt und nach Luftkontakt sensorisch bewertet (+ = Tack, - = keine Klebrigkeit).

Die Zugscherfestigkeiten werden nach DIN 53281 an einschnittig überlappten (250 mm^2) Proben bestimmt und in N/mm^2 angegeben.

Einzelheiten sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen:

Tabelle 1

| Beispiel | Zugscherfestigkeit (Fe/Fe) | |
|----------|----------------------------|-----------|
| | nach 24 h | nach 10 d |
| A | 10,5 | 12,2 |
| B | 11,7 | 12,5 |
| C | 7,6 | 10,1 |

Tabelle 2

| Beispiel | Zugscherfestigkeit (Holz/Holz) | | "Tack" | |
|----------|--------------------------------|----------|----------|----------|
| | sofort | nach 1 d | nach 1 h | nach 1 d |
| D | 0,1 | 1,1 | + | - |
| E | 0,1 | 0,6 | + | - |
| F | 0,1 | 2,6 | + | - |

Tabelle 3

| Beispiel | Zugscherfestigkeit (Holz/Holz) | |
|----------|--------------------------------|--------------|
| | sofort | nach 7 Tagen |
| F | 0,8 | 2,6 |
| G | 0,9 | 3,2 |
| H | 0,5 | 3,0 |
| I | 0,2 | 2,4 |
| J | 0,3 | 6,3 |
| K | 0,2 | 0,2 |
| L | 0 | 1,5 |

Patentansprüchen

1. Einkomponentiger Reaktionsklebstoff auf der Basis eines aeroben Klebstoffes mit einem luftaktivierbaren Initiatorsystems (Komponente A) und mit radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren (Komponente B), dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zusätzlich Isocyanat- und/oder Silan-Gruppen enthält.
2. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Hydrazone oder Dihydropyridine als luftaktivierbare Initiatorsysteme.
3. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und deren Derivate wie Ester und Amide mit 1 bis 25 C-Atomen als Komponente B).
4. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der radikalischen Polymerisation zunächst ein Haftklebstoff entsteht, insbesondere aus Acrylsäureestern mit 1 bis 25 C-Atomen.
5. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Additive wie Stabilisatoren, Hilfsmittel Füllstoffe und Katalysatoren.
6. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung
 - A) 0,2 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% an luftaktivierbarem Initiatorsystem,
 - B) 20 bis 99,6, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% an radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

- 14 -

- C) 0,2 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% an Isocyanat-
und/oder Silan-Gruppen und
- D) 0 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew.-% an Additiven,
jeweils bezogen auf den Klebstoff insgesamt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: nat Application No

PCT/EP 95/02047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP,A,0 502 733 (LOCTITE) 9 September 1992 cited in the application see page 4, line 29 - page 5, line 40 --- | 1-6 |
| P,X | EP,A,0 611 813 (LOCTITE) 24 August 1994 see page 4, line 11 - line 37 see page 6, line 1 - line 9 --- | 1-6 |
| P,X | WO,A,95 07304 (HENKEL) 16 March 1995 cited in the application see examples 6,7 & DE,A,43 30 354 --- | 1,3-6 |
| X | EP,A,0 078 994 (HENKEL) 18 May 1983 see page 9, line 5 - line 8 see page 11, line 12 - line 34 --- | 1,3-6 |
| | --- -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 1995

Date of mailing of the international search report

30. 08. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 95/02047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP,A,0 356 875 (HENKEL) 7 March 1990 cited in the application see example 1 see claim 1 & DE,A,38 29 438 | 1,3-6 |
| A | EP,A,0 261 409 (HENKEL) 30 March 1988 cited in the application & DE,A,36 29 237 | 1-6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02047

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| EP-A-0502733 | 09-09-92 | AU-B- 646148 AU-A- 1143992 JP-A- 5105846 | 10-02-94 10-09-92 27-04-93 |
| EP-A-0611813 | 24-08-94 | NONE | |
| WO-A-9507304 | 16-03-95 | DE-A- 4330354 | 09-03-95 |
| DE-A-4330354 | 09-03-95 | WO-A- 9507304 | 16-03-95 |
| EP-A-0078994 | 18-05-83 | DE-A- 3143945 DE-A- 3207263 DE-A- 3278243 EP-A, B 0078995 JP-C- 1681718 JP-B- 3044111 JP-A- 58084802 JP-C- 1691473 JP-B- 3054683 JP-A- 58084803 US-A- 4676858 | 11-05-83 08-09-83 21-04-88 18-05-83 31-07-92 04-07-91 21-05-83 27-08-92 21-08-91 21-05-83 30-06-87 |
| EP-A-0356875 | 07-03-90 | DE-A- 3829438 AU-B- 627776 AU-A- 4194389 WO-A- 9002143 EP-A- 0431026 HK-A- 128694 JP-T- 4500227 KR-B- 9500035 US-A- 5268436 | 15-03-90 03-09-92 23-03-90 08-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95 07-12-93 |
| DE-A-3829438 | 15-03-90 | AU-B- 627776 AU-A- 4194389 WO-A- 9002143 EP-A, B 0356875 EP-A- 0431026 HK-A- 128694 JP-T- 4500227 KR-B- 9500035 | 03-09-92 23-03-90 08-03-90 07-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02047

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-3629438 | | US-A- 5268436 | 07-12-93 |
| ----- | | | |
| EP-A-0261409 | 30-03-88 | DE-A- 3629237 | 03-03-88 |
| | | DE-A- 3775676 | 13-02-92 |
| | | JP-A- 63068625 | 28-03-88 |
| | | US-A- 4857623 | 15-08-89 |
| | | ZA-A- 8706410 | 29-02-88 |
| ----- | | | |
| DE-A-3629237 | 03-03-88 | DE-A- 3775676 | 13-02-92 |
| | | EP-A, B 0261409 | 30-03-88 |
| | | JP-A- 63068625 | 28-03-88 |
| | | US-A- 4857623 | 15-08-89 |
| | | ZA-A- 8706410 | 29-02-88 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02047

| | | |
|---|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09J4/00 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09J | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP,A,0 502 733 (LOCTITE) 9. September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 40 --- | 1-6 |
| P,X | EP,A,0 611 813 (LOCTITE) 24. August 1994 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 37 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 9 --- | 1-6 |
| P,X | WO,A,95 07304 (HENKEL) 16. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 6,7 & DE,A,43 30 354 --- | 1,3-6 |
| X | EP,A,0 078 994 (HENKEL) 18. Mai 1983 siehe Seite 9, Zeile 5 - Zeile 8 siehe Seite 11, Zeile 12 - Zeile 34 --- -/-- | 1,3-6 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div> | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">7. August 1995</div> | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30. 08. 95</div> |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentnaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Andriollo, G</div> |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | EP,A,0 356 875 (HENKEL) 7. März 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 siehe Anspruch 1 & DE,A,38 29 438 --- | 1,3-6 |
| A | EP,A,0 261 409 (HENKEL) 30. März 1988 in der Anmeldung erwähnt & DE,A,36 29 237 ----- | 1-6 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| EP-A-0502733 | 09-09-92 | AU-B- 646148 AU-A- 1143992 JP-A- 5105846 | 10-02-94 10-09-92 27-04-93 |
| EP-A-0611813 | 24-08-94 | KEINE | |
| WO-A-9507304 | 16-03-95 | DE-A- 4330354 | 09-03-95 |
| DE-A-4330354 | 09-03-95 | WO-A- 9507304 | 16-03-95 |
| EP-A-0078994 | 18-05-83 | DE-A- 3143945 DE-A- 3207263 DE-A- 3278243 EP-A, B 0078995 JP-C- 1681718 JP-B- 3044111 JP-A- 58084802 JP-C- 1691473 JP-B- 3054683 JP-A- 58084803 US-A- 4676858 | 11-05-83 08-09-83 21-04-88 18-05-83 31-07-92 04-07-91 21-05-83 27-08-92 21-08-91 21-05-83 30-06-87 |
| EP-A-0356875 | 07-03-90 | DE-A- 3829438 AU-B- 627776 AU-A- 4194389 WO-A- 9002143 EP-A- 0431026 HK-A- 128694 JP-T- 4500227 KR-B- 9500035 US-A- 5268436 | 15-03-90 03-09-92 23-03-90 08-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95 07-12-93 |
| DE-A-3829438 | 15-03-90 | AU-B- 627776 AU-A- 4194389 WO-A- 9002143 EP-A, B 0356875 EP-A- 0431026 HK-A- 128694 JP-T- 4500227 KR-B- 9500035 | 03-09-92 23-03-90 08-03-90 07-03-90 12-06-91 25-11-94 16-01-92 07-01-95 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02047

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-3829438 | | US-A- 5268436 | 07-12-93 |
| EP-A-0261409 | 30-03-88 | DE-A- 3629237 | 03-03-88 |
| | | DE-A- 3775676 | 13-02-92 |
| | | JP-A- 63068625 | 28-03-88 |
| | | US-A- 4857623 | 15-08-89 |
| | | ZA-A- 8706410 | 29-02-88 |
| DE-A-3629237 | 03-03-88 | DE-A- 3775676 | 13-02-92 |
| | | EP-A, B 0261409 | 30-03-88 |
| | | JP-A- 63068625 | 28-03-88 |
| | | US-A- 4857623 | 15-08-89 |
| | | ZA-A- 8706410 | 29-02-88 |